

機関番号：16401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008~2010

課題番号：20740200

研究課題名 (和文) A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の核磁気共鳴 (NMR) による研究

研究課題名 (英文) NMR study of an A-site-ordered perovskite system

研究代表者

加藤 治一 (KATO HARUKAZU)

高知大学・教育研究部自然科学系・准教授

研究者番号：60363272

研究成果の概要 (和文)：ペロブスカイト型構造の A サイトに複数のイオンが規則的に入った化合物 $A'Cu_3Ru_4O_{12}$ ($A'=Ca, Sr, La$ 等) について核磁気共鳴 (NMR) 法を用いて電子の微視的な性質を調べた。 A' に二価の非磁性イオン (Ca, Sr) が入る系について、 $T_x \sim 180K$ (Ca)、 $200K$ (Sr) 付近で顕著な状態密度の変化が起こることを初めて明らかにした。これは $Cu-Ru$ イオン間の電荷移動と関連づけられ、電子相関が物性に与える影響を考える上で興味深い。

研究成果の概要 (英文)：I have carried out nuclear magnetic resonance (NMR) studies of an A-site-ordered perovskite system $A'Cu_3Ru_4O_{12}$ ($A'=Ca, Sr, La$ and so on). The effective density of states in $CaCu_3Ru_4O_{12}$ and $SrCu_3Ru_4O_{12}$ changes in its magnitude across $T_x \sim 180K$ (Ca) and $200K$ (Sr). This is related to possible charge transfer between Cu and Ru ions, which might owe to electronic correlation of the $Cu-3d$ and $Ru-4d$ electrons.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関係、A サイト秩序ペロブスカイト酸化物、核磁気共鳴、電荷移動

1. 研究開始当初の背景

(1) ペロブスカイトの A サイトに複数の陽イオンが入り、かつそれらが規則的に配列したものを A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物とよび、以下では特に $(A'_{1/4}Cu_{3/4})BO_3 = A'Cu_3B_4O_{12}$ なる組成をもつ化合物群をとりあげる。これは A サイトに遷移金属元素 Cu が入る珍しい例である。この系では A サイト・B サイトに入る原子に応じて物性が大きく変化することがわかっていた。さらに $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (以下 CCTO) は異常に大きい誘電率 ($\epsilon \sim 10000$ 以上) を示したり、

$CaCu_3Ru_4O_{12}$ (以下 CCRO) は金属であるが 4f 電子を含まない系としては珍しく低温で重い電子的挙動を示すなど、興味深い物性を示す化合物も多く含まれている。

(2) CCTO の巨大誘電率の原因については様々な説明が試みられていたが、それが試料に本質的なものかそれとも結晶内に生じた歪み・点欠陥・双晶などの外的な要因によるものかなどの説明の基本的な枠組みすら確立していなかった。その理由のひとつには、当時、CCTO 単独を取り上げて議論されることが多く、“A サイト秩序ペロブスカイト”

の一員として他の同型化合物と比較しながら研究を進めていくという視点が比較的弱かったことが挙げられるかもしれない。

(3) CCRO の重い電子的挙動の原因について 2004 年に小林らは、CCTO との比較を念頭においた上で興味深い提案をしている [W. Kobayashi, et al, J. Phys. Soc. Jpn., 73 (2004) 2373]。それは f 電子を主体とした通常の重い電子の発現機構と類似したもので、すなわち、CCRO においては Cu の 3d 電子が高温では局在電子を形成するが、低温では伝導電子を形成する Ru-4d 電子と近藤効果によって混成し、その結果として重い電子が形成されているのではないかというものである。これを近藤格子仮説と呼ぶことにする。d 電子が局在モーメントを形作ったあと、近藤効果により重い電子の形成を担いうるというアイデア自体は 10 年ほど前から提唱されていたが、実験的な例は数少なく、彼らの仮説が本当であるなら強相関電子の物性への現れとして非常に興味深く注目されていた。

2. 研究の目的

- (1) もともと核磁気共鳴 (NMR) 法は元素毎・サイト毎の局所的な電子状態を明らかにできる有用な研究手法である。様々な物性を示す $A'Cu_3B_4O_{12}$ においてできるだけ多くの既知化合物について NMR 測定を行うことで、(A サイトに入っている) Cu が持つ 3d 電子の状態を実験的に調べることを目的にした。B サイトに入る元素についても NMR 測定を行い、Cu 核 NMR 測定の結果とあわせることで、微視的な立場からそれぞれの化合物の示す物性の原因を詳細に探る。
- (2) 特に CCRO について提唱された近藤格子仮説について NMR 法を用いて検証する。すなわち、Cu 核位置・Ru 核位置における電子状態を微視的にそれぞれ見ることで、Cu-3d 電子と Ru-4d 電子の振る舞いを独立にとりだし、特に Cu-3d 電子が温度によってどのように変化しているかを追跡する。
- (3) $A'Cu_3B_4O_{12}$ は結晶構造を保ったまま A', B サイトに様々な元素が入る。元素の一部あるいは全部を置き換えた化合物を積極的に合成し、マクロ物性を变化させた化合物についてその微視的状态の変化を NMR により詳細に調べる。これによりペロブスカイトの A サイトに入る Cu の 3d がどのような要因でどのように変化するかを系統的に探る。

3. 研究の方法

- (1) CCRO, CCTO, あるいはその (A' サイト・B サイト) 元素置換系は、代表者が中心となりその所属大学 (高知大学) において固相反応法を用いて合成した。相評価は X 線回折測定で行った。
- (2) NMR 測定は零磁場下での核四極子共鳴

(NQR) 測定と磁場下での測定を並行して行った。前者は高知大学所有の自作スペクトロメーターを用い、後者は日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センターが所有する超伝導マグネットを使用して行った。室温以下の低温の測定は寒剤 (液体窒素・液体ヘリウム) または VTI を用いて、室温以上の高温の測定は自作の電気炉を用いて温度制御を行った。

4. 研究成果

- (1) CCRO の NQR/NMR 測定の結果を述べる。NQR 測定によって決定された Cu 核のスピ格子緩和率 $Cu(1/T_1)$ の温度変化を図 1(a) に、 $Cu(1/T_1T)$ の温度変化を図 1(b) に示す。

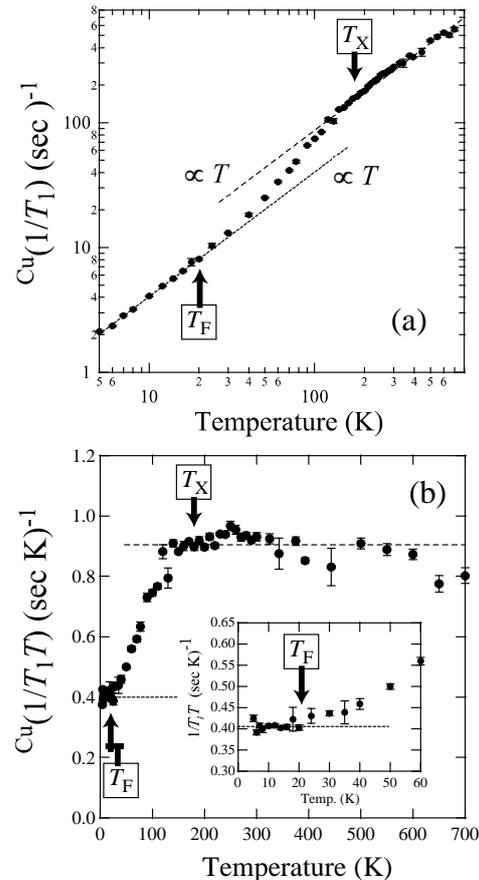


図 1 Cu核の縦緩和率 $Cu(1/T_1)$ の温度変化(a) および $Cu(1/T_1T)$ の温度変化(b)

二つの特性温度 $T_X=180K, T_F=20K$ を境として温度変化が異なっていることが分かる。低温では $Cu(1/T_1)$ が温度に比例する、すなわち通常金属でよく見られるようなコリンハ則が成り立っている。このことから系の基底状態がフェルミ液体状態であることが確かめられる。 T_F 以上ではコリンハ則からずれて増大するが、 T_X 以上では測定温度上限まで再びコリンハ則に従うようになる。高温部における $Cu(1/T_1)$ の振る舞いは Cu の 3d 電子が依然遍歴的であり、局在モーメントをもっていないこ

とを明確に示唆している。(もし局在モーメントを持っていれば、 $^{63}\text{Cu}(1/T_1)$ は温度に対し一定の振る舞いを示し、またその絶対値も 10^4 sec^{-1} 程度になると予想され、図1の結果とは全く合致しない。) 近藤格子仮説にいうような Cu の 3d 電子が高温で局在的性質をもち、低温で近藤効果により遍歴的に変化する、といったようなことは CCRO にはあてはまらないことが本研究によりはっきりと示された。

図2に、磁場中 NMR 測定により決定された Cu 核のナイトシフト $^{63}\text{Cu}K$ を、温度を内変数として一様帯磁率 χ に対しプロット (いわゆる K- χ プロット) したものである。 $^{63}\text{Cu}K$ の χ に対する傾きは、Cu 原子核と電子との間の相互作用の強さを表す量 (一般に超微細相互作用係数といわれる) に対応している。図2(b)にあるように、超微細相互作用係数は T_X 近辺で変化していることがみてとれる。微視的な電子状態が T_X で変化していることの証拠である。

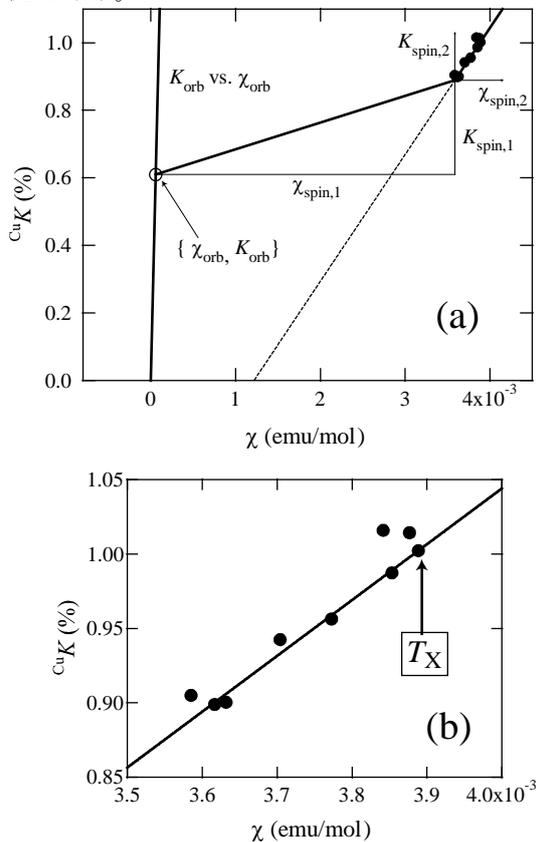


図2 Cu核のK- χ プロット(a)とその拡大図(b)

詳細な計算は5の[雑誌論文]⑤にあげた論文にゆずるが、図1にある $^{63}\text{Cu}(1/T_1)$ の値と図2の K- χ プロットから求められた超微細相互作用係数の値を組み合わせると、Cu-3d 電子は全温度で電子相関による強い増強を受けておらず、 $T_F \cdot T_X$ での電子状態の変化は、Cu-3d 電子の有効状態密度 (DOS) の変化と考えることができる。つまり、高温で一定で

あった Cu-3d 電子の DOS が T_X で減少しはじめ T_F でふたたび一定に落ち着くと解釈される。一般の化合物を見渡してみても温度によって DOS が変化する例は数少なく、強相関系の研究の上で貴重な例であると考えている。

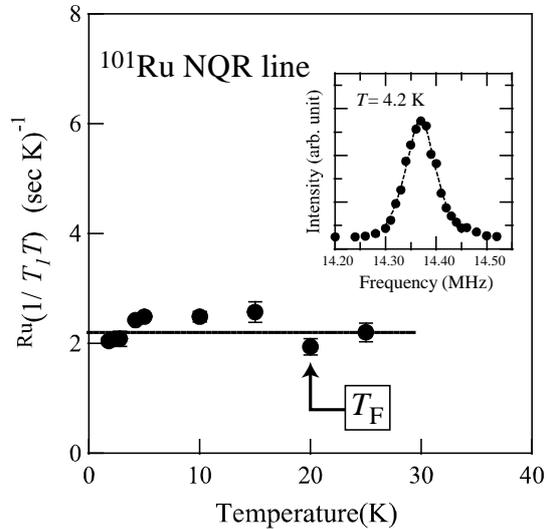


図3 Ru核の $^{63}\text{Ru}(1/T_1)$ の温度変化 (内装図はNQR周波数スペクトル)

Ru 核 NQR から決定された $^{63}\text{Ru}(1/T_1)$ の温度変化を図3に示す。Ru-NQR の信号強度が非常に弱いため、 $^{63}\text{Ru}(1/T_1)$ は数十 K 程度の温度までしか測定できなかったが、低温ではやはりコリンハ則に従うことが見て取れる。再び詳細は5の[雑誌論文]⑤にあげた論文にゆずることになるが、 $^{63}\text{Ru}(1/T_1)$ の値と推定された Ru の超微細相互作用係数などを組み合わせて考えると、Ru-4d 電子は少なからず電子相関の影響を受けており、通常の金属状態に比べてやや増強しているようである。CCRO が示す重い電子的な挙動は Cu-3d 電子よりも Ru-4d 電子がむしろ担うと結論づけられる。本研究の同時期に、京都大学の田中らはマクロな物性測定より同様の推論に至っており [S. Tanaka, et al, J. Phys. Soc. Jpn., 78 (2009) 024706]、本研究の結果はそれを補強するものである。

2009年に Krimmel らは比熱測定により T_X でごく弱い転移が起こっていることを見だし、 T_X では Cu,Ru の価数が変わっているのではないかと提案している [A. Krimmel, et al., Phys. Rev. B 80 (2009) 121101(R)]。この文脈で考えると、本研究で得られた Cu-3d 電子の DOS の変化は Ru-4d 電子との相関によって Cu のサブバンドから Ru のサブバンドに電子が移ったこととして捉えられる。異種の電子の相関が物性にあらわに影響を与える珍しい系であり、今後のさらなる定量的な研究が望まれる。

(2) CCROのA'サイト(Ca)を、同じ価数をもつSrに置換した系 $\text{SrCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (SCRO)に対するNQR測定の結果を述べる。図4に ${}^{\text{Cu}}(1/T_1T)$ の温度変化を示す。高温ではコリンハ則が見られる一方、 $T_X \sim 200\text{K}$ 付近でCCROの場合と同じく ${}^{\text{Cu}}(1/T_1T)$ が減少している。(1)で述べたように、この ${}^{\text{Cu}}(1/T_1T)$ の振る舞いはCu-3d電子に関するDOSの減少と結びつけられる。一方、重い電子が生成していると期待される低温領域でみると、 ${}^{\text{Cu}}(1/T_1T)$ は $\sim 30\text{K}$ くらいから顕著な増大を見せる。低温域の ${}^{\text{Cu}}(1/T_1T)$ の振る舞いがCCRO/SCROで全く違うことは、低温で生成された重い電子の性質・性格が両者で異なったものであることを暗示する。CCRO, SCROにおいてはCu, Ruの価数が同じ(つまりCuサブバンドの電子数は同じ)ことを念頭に置くと、重い電子の形成には電子数以外のパラメーターがより重要なかもしれない。例えば、CCRO/SCROでは結晶の単位胞距離の変化に伴い原子間距離や超交換相互作用経路が異なることが期待され、それに応じてRu電子との電子相関が異なっているだろう。それらの要因が重い電子の性格を変えているのかもしれない。CCRO/SCROを連続的に変化させたときどうなるかは興味深い今後のテーマであろう。

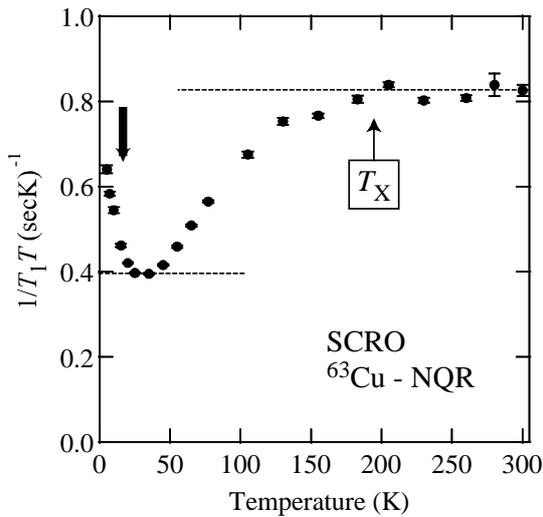


図4 SCROにおける ${}^{\text{Cu}}(1/T_1T)$ の温度変化

(3) CCROのA'サイト(Ca)を、異なった価数をもつLaに置換した $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (LCRO)の結果を述べる。LCROにおいてはCu, Ruの形式価数はCCROのそれとは違っており、整数価数にならない。

Cuは ${}^{63}\text{Cu}$, ${}^{65}\text{Cu}$ という二つの同位体を持つので、これに対応して一つのCuサイトは二つのNQRラインを生ずる。図5にLCROのCu核NQR周波数スペクトルを示す。Aサイト秩序ペロブスカイトの結晶構造においては結晶学的にはCuは1サイトしか存在しな

いにもかかわらず、スペクトルからは局所電気環境の異なる二つのCuサイト[Cu(1), Cu(2)]が存在するとして説明される。(なお、図5においてはCu(1)サイトの ${}^{63}\text{Cu}$ -NQRラインとCu(2)サイトの ${}^{65}\text{Cu}$ -NQRラインがたまたま重なっている。)これを説明する一つの可能性は、作成したLCRO試料においてLaサイトが一定量欠損しており、それにより結晶学的に異なるサイトが生じたというものであるが、試料評価の際に行ったX線回折実験ではLaサイト欠損に積極的な証拠はえられなかった。もしかしたらLCROにおいてはCuの3d電子が整数になっていないことからCuに電荷秩序のようなものが起こり静的に固定してしまっているかもしれない。もしそうであれば電荷秩序パターンは他の測定手段で検出できるはずで、それは今後の課題であろう。

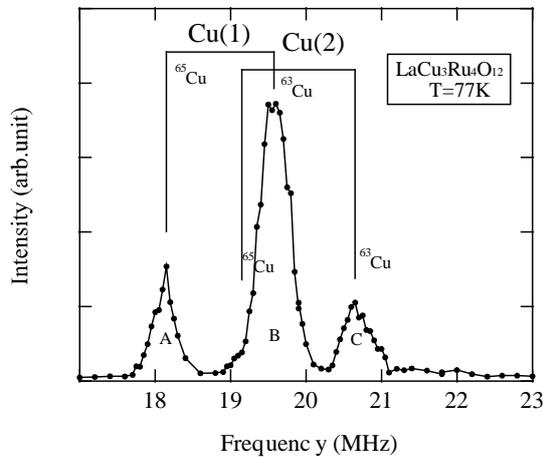


図5 LCROのCu核NQRスペクトル

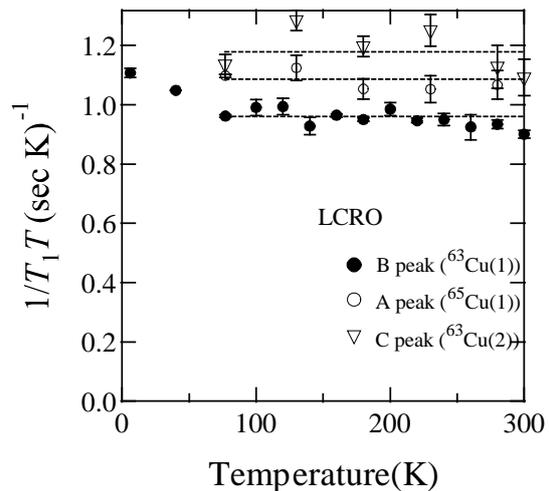


図6 LCROにおける ${}^{\text{Cu}}(1/T_1T)$ の温度変化

図6にLCROにおける ${}^{\text{Cu}}(1/T_1T)$ の温度変化を示した。図中白丸はAライン(Cu(1)の ${}^{65}\text{Cu}$ -NQRライン)に対して測定したもので

Cu(1)の電子状態を、図中白三角は C ライン (Cu(2)の ^{63}Cu -NQR ライン) に対して測定したもので Cu(2)の電子状態をそれぞれ表したものである。高温部ではともにコリンハ則に従い、CCRO, SCRO にみられたような $\chi(1/T_1T)$ の減少は観測されなかった。つまり、LCROにおいては Cu 電子の DOS は温度に対し一定である。LCRO と CCRO (SCRO)の違いは Cu サブバンドおよび Ru サブバンドに収容される電子数の違いであり、それが DOS のあり方に大きく影響を与えることが示される。CCRO/LCRO の中間化合物を作ることによって価数を連続的に変化させ、それが DOS にどのような変化を与えるかは興味深い課題であるし、今後の研究が待たれる。

(4) CCTO についても Cu-NQR 測定にトライした。(1)~(3)にあげられた Ru を含む規則ペロブスカイト系において Cu-NQR 信号が観測された周波数 (18~20 MHz 近辺) を中心に探索を行ったものの、残念ながら現在のところ信号の観測にはいたっていない。測定精度の問題や、CCTO においては Cu がはっきりとした $S=1/2$ の局在モーメントをもつため緩和が早くそれが観測を難しくしているなどの原因が考えられる。ありそうな別の可能性は、CCTO においては Cu サイトの局所電気環境が CCRO などのそれとは全く異なっており、NQR 信号はまた違った位置に観測されるはずであるということである。いずれにせよ Cu 信号が検出されればより多くのことが分かるはずであり、当初目的であった A サイト秩序ペロブスカイト化合物の微視的電子状態の探索という面からは今後のさらなる展開が待たれる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 26 件)

- ① H. Kato, R. Kobayashi, T. Takesaka, T. Nishioka, M. Matsumura, K. Kaneko, and N. Metoki, Magnetic Structure Determination of $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ (T = Ru and Os): Single Crystal Neutron Diffraction Studies, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有、80 巻、2011、印刷中
- ② H. Kato, T. Takesaka, R. Kobayashi, T. Nishioka, M. Matsumura, Y. Tokunaga, and S. Kambe, A NQR study of $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$, *J. Phys. Conf. Ser.*, 査読有、273 巻、2011、012037-1-4
- ③ M. Matsumura, Y. Kawamura, S. Edamoto, T. Takesaka, H. Kato, T. Nishioka, Y. Tokunaga, S. Kambe, and H. Yasuoka, Novel Phase Transition in

$\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ Probed by ^{27}Al -NQR/NMR —No Evidence of Magnetic Ordering—, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有、78 巻、2009、123713-1-4
④ T. Nishioka, et al, (H. Katoは計 9 名中の 5 番目)、Novel Phase Transition and the Pressure Effect in $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$ -type $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ (T = Fe, Ru, Os), *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有、78 巻、2009、123705-1-4
⑤ H. Kato, T. Tsuruta, M. Matsumura, T. Nishioka, H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, and R. E. Walstedt, Temperature-induced change in the magnitude of the effective density of states: a NQR/NMR study of the A-site-ordered perovskite system $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有、78 巻、2009、054707-1-8

[学会発表] (計 93 件)

- ① H. Kato, NMR/NQR studies on A-site-ordered perovskite systems, $\text{A}'\text{Cu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (A' = Ca, Sr, La), International and interdisciplinary workshop on novel phenomena in integrated complex sciences: from non-living to living systems, 2010 年 10 月 12 日、京都コープイン (京都市)
- ② H. Kato, The ordered state of $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$: NQR and neutron diffraction studies, International Conference on Heavy Electrons (ICHE2010), 2010 首都大学東京南大沢キャンパス、2010 年 9 月 18 日
- ③ 加藤 治一、規則ペロブスカイト系 $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における NMR 測定、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 26 日、熊本大学
- ④ 加藤 治一、f 電子を含まずに重い電子的挙動を示す化合物 $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ における Cu-, Ru-NMR 測定、日本物理学会第 63 回年会、2009 年 3 月 10 日、立教大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 治一 (KATO HARUKAZU)
高知大学・教育研究部自然科学系・准教授
研究者番号：60363272

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

松村 政博 (MATSUMURA MASAHIRO)
高知大学・教育研究部自然科学系・教授
西岡 孝 (NISHIOKA TAKASHI)
高知大学・教育研究部自然科学系・教授
神戸 振作 (KAMBE SHINSAKU)

日本原子力研究開発機構・研究員